

# Über Diamide der Phenylphosphorsäure

Von

V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie  
der Technischen Hochschule Wien

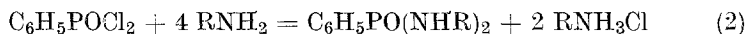
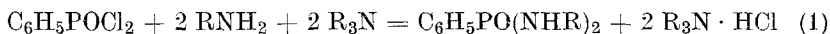
(Eingegangen am 5. August 1960)

Es werden Darstellung und Eigenschaften von Phenylphosphoroxydiamiden beschrieben.

Von den Diamiden der Phenylphosphorsäure sind bis jetzt nur wenige dargestellt worden, obwohl diesen Verbindungen in steigendem Maße sowohl industrielle (Ausgangsstoffe für Weichmacher und Kunststoffe), als auch pharmazeutische (Fungicide) Bedeutung zukommt.

Das Diamid, Dianilid, Di-p-toluidid, Di-piperidid und Di-phenylhydrazid sind schon lange bekannt<sup>1, 2</sup>. Vor kurzem wurden das Phenylphosphoroxy-bis-(p-carbäthoxyanilid)<sup>3</sup> und -bis-(äthylenimid)<sup>4</sup> beschrieben; außerdem eine Anzahl von Diamiden der p-Nitrophenylphosphorsäure<sup>5, 6</sup>, welche zu den entsprechenden p-Aminoderivaten reduziert werden können. Hingegen wurden die Angaben, nach denen diese Verbindungen durch Reaktion von p-Bromphenylphosphoroxydiamiden mit Ammoniak in Gegenwart von Kupferoxyd entstehen, nicht bestätigt<sup>6, 7</sup>.

Primäre Amine reagieren in Gegenwart eines Chlorwasserstoff-Akzeptors mit Phenylphosphoroxydichlorid glatt zu den entsprechenden Diamiden. Als Akzeptor kann z. B. Trialkylamin, Pyridin oder das eingesetzte Amin selbst fungieren:



<sup>1</sup> A. Michaelis, Ann. Chem. **293**, 193 (1896).

<sup>2</sup> A. Michaelis, Ann. Chem. **407**, 290 (1915).

<sup>3</sup> U. S. Pat. 2 882 294 (1956/59).

<sup>4</sup> U. S. Pat. 2 654 738 (1952/53).

<sup>5</sup> G. O. Doak und L. D. Freedman, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1631 (1954).

<sup>6</sup> G. O. Doak und L. D. Freedman, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4825 (1955).

<sup>7</sup> N. S. Limay und B. V. Bhide, J. Indian Chem. Soc. **25**, 251 (1948).

Morrison<sup>8</sup> setzt ein primäres Amin mit Phosphoroxychlorid im entsprechenden Molverhältnis zu Chlorphosphoroxydiamid um,



aus welchem mit einem grignardierten Alkyl- oder Arylhalogenid Alkyl- oder Aryl-phosphoroxydiamid entsteht:



Die von uns meist nach Reaktion (2) erhaltenen Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie sind gegen Wasser, in dem sie fast unlöslich sind, beständig und können daher leicht von den wasserlöslichen Ammoniumchloriden befreit werden.

Tabelle 1. Phenylphosphoroxydiamide, dargestellt aus Phenylphosphoroxydichlorid und Aminen in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol

Nr.	R	Ausbeute %	Schmelzpunkt °C (unkorr.)	Eigenschaften
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25	72—74	weiße Nadeln, in Wasser löslich
2	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	33	53—55	weiße Nadeln
3	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	60	188—189	weiße Nadeln, subl. oberhalb 145°
4	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	33	48—49	weiße Nadeln
5	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	25	44—46	weiße Nadeln
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	211—212	weiße Nadeln
7	2-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40	174—177	weiße Nadeln
8	3-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60	168—169	violette Blättchen
9	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	219—220	weiße Prismen
10	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60	192—193	weiße Nadeln
11	3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60	168—169	weiße Nadeln
12	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	55	212—218	weiße Blättchen
13	4-EtOOC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	50	185—191	weiße Nadeln
14	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (α-Naphthylamin)	35	249—251	weiße Kristalle, subl. über 230°
15	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N (2-Aminopyridin)	40	210—220	weiße Blättchen
16	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (Cyclohexyl)	16	167—168	weiße Nadeln

Erwärmt man die Phenylphosphoroxydiamide über ihren Schmelzpunkt, so kondensieren sie sich unter Austritt der Amine zu höhermolekularen Verbindungen, analog dem Verhalten von Phosphoroxytriadamid<sup>9, 10</sup> und Phenylphosphoroxydiamid<sup>1, 11, 12</sup>, bei deren Kondensation

<sup>8</sup> D. C. Morrison, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5896 (1951).

<sup>9</sup> R. Klement und H. Bär, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 221 (1959).

<sup>10</sup> M. Goehring und K. Niedenzu, Chem. Ber. **89**, 1771 (1956).

<sup>11</sup> W. C. Smith und L. F. Audrieth, J. Organic Chem. **22**, 265 (1957).

<sup>12</sup> H. W. Coover, R. L. McConnell und N. H. Shearer jr., Abstr. 134th Meet. Amer. Chem. Soc. **1958**, 18 Q.

Ammoniak entbunden wird. Besonders einfach kann man diese Kondensation bei 20 Torr knapp oberhalb des Schmelzpunktes einer monomeren Verbindung durchführen, wobei das abgespaltene Amin abdestilliert. Hingegen destillieren die Diamide im Hochvakuum ( $10^{-4}$  Torr) ohne Kondensation, so daß sie auf diese Weise gereinigt werden können. Die kondensierten Produkte werden gegenwärtig näher untersucht.

Phenylphosphoroxydiamide werden durch heißes Wasser nur sehr langsam hydrolysiert;  $\text{H}_6\text{C}_5 \cdot \text{PO}(\text{NH}_2)$  läßt sich wohl aus Wasser umkristallisieren, wird aber bei längerem Kochen zum Ammoniumsalz der Phenylphosphorsäure verseift. Alle Verbindungen sind in Eisessig löslich und können daraus mit Wasser unverändert ausgefällt werden. Behandelt man eine Lösung eines Diamids in Eisessig mit Brom, so wird die P—N-Bindung gespalten, und man kann bei den Diamiden mit aromatischem Aminrest die bromierten Amine isolieren. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden die Diamide verseift, durch konzentrierte Salpetersäure wird ihre (aromatische) Aminkomponente außerdem nitriert.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Ausgangsprodukte wurden sorgfältig getrocknet, und die Umsetzung unter Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt. Phenylphosphoroxydichlorid<sup>13</sup> wurde durch Vakuumdestillation gereinigt (Sdp.<sub>4</sub> 104°; Sdp.<sub>760</sub> 258°,  $n_D^{25} = 1,5580$ ).

Äthylamin wurde in  $\text{CCl}_4$  bei  $-20^\circ$  umgesetzt, um Äthylamin-Verluste (Sdp.: 16,6°) zu vermeiden. Das ausfallende Äthylammoniumchlorid wurde abfiltriert und  $\text{CCl}_4$  von der Lösung abgedampft. Aus dem zurückbleibenden gelben wasserlöslichen Öl wurde das Amid sowohl chromatographisch an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule, als auch durch Umkristallisation aus trockenem Äthyläther erhalten.

*n*-Butylamin wurde in  $\text{CCl}_4$  gelöst und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{POCl}_2$  tropfenweise unter Rühren hinzugefügt. Vom öligen Reaktionsprodukt konnte das gebildete Butylammoniumchlorid mit Wasser entfernt werden. Der Rückstand wurde mit Äthyläther extrahiert und das rohe  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{PO}(\text{NH}-n\text{-Bu})_2$  durch Vakuumdestillation gereinigt (Sdp. bei  $10^{-4}$  Torr: 160—180°). Die Isolierung gelang auch auf chromatographischem Wege.

*tert*.-Butylamin wurde in analoger Weise mit  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{POCl}_2$  umgesetzt, wobei das Diamid zusammen mit *tert*.-Butylammoniumchlorid ausfiel. Beim Behandeln des Niederschlages mit Wasser blieb Phenylphosphoroxym-bis(*tert*.-Butylamid) in Form weißer Kristalle zurück. Auch aus der Lösung konnte nach dem Abdampfen von  $\text{CCl}_4$  die Verbindung isoliert werden. Sie kann aus Nitromethan umkristallisiert werden und sublimiert bei  $10^{-3}$  Torr zwischen 120 und 125°.

*n*-Amylamin gab bei der Reaktion mit  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{POCl}_2$  in  $\text{CCl}_4$  einen Niederschlag von *n*-Amylammoniumchlorid, welcher filtriert wurde. Aus der Lösung wurde  $\text{CCl}_4$  entfernt und das im öligen Rückstand vorhandene *n*-Amylammoniumchlorid in Wasser gelöst. Der Rückstand wurde mit Äthyläther extrahiert, bei  $-20^\circ$  kristallisiert und bei  $10^{-4}$  Torr bei 190° bis 200° destilliert.

<sup>13</sup> Für die Überlassung ausreichender Mengen Phenylphosphoroxydichlorid danken wir den Victor Chemical Works, Chicago, U.S.A.

*n*-Heptylamin gab mit  $C_6H_5 \cdot POCl_2$  eine ölige Masse, aus der durch Umkristallisieren aus Äther die gesuchte Verbindung erhalten wurde.

Anilin wurde nach Gl. (2) umgesetzt.

*o*- und *m*-Toluidin wurden in  $CCl_4$  und *p*-Toluidin in Benzol mit  $C_6H_5 \cdot POCl_2$  umgesetzt. Vorsichtiges Erhitzen begünstigte die Reaktionen. Die Niederschläge wurden mit schwach salzsaurem Wasser digeriert und die Rückstände aus Alkohol umkristallisiert; aus den Lösungen konnten weitere Anteile der Toluidide erhalten werden.

Aus *o*-, *m*- und *p*-Chloranilin wurden nach Methode (2) die entsprechenden Chloranilide erhalten.

*p*-Aminobenzoessäureäthylester gab nach Methode (2) ebenfalls ein kristallisiertes Produkt.

$\alpha$ -Naphthylamin reagierte mit  $C_6H_5 \cdot POCl_2$  ohne Lösungsmittel bei  $200^\circ$  nur zu etwa 15%, vermutlich wegen simultan erfolgender Polykondensationsreaktionen. In benzol. Lösung wurden bessere Ausbeuten erreicht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser behandelt und dann aus Alkohol umkristallisiert.

2-Aminopyridin gab in Benzol bei der Reaktion mit  $C_6H_5 \cdot POCl_2$  in  $CCl_4$  ein teilweise an den Glaswänden haftendes gelbes Öl sowie weiße Kristalle. Das Öl wurde nach dem Behandeln mit heißem Wasser zur Kristallisation gebracht und aus Alkohol umkristallisiert.

Cyclohexylamin wurde in derselben Weise zu Phenylphosphoroxycyclohexylamid umgesetzt. Der Niederschlag wurde nach dem Digerieren mit Wasser aus Tetrahydrofuran umkristallisiert.

Tabelle 2. Analytische Ergebnisse

Nr.	Zusammensetzung	% C		% H		% N	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	$C_{10}H_{17}N_2OP$ .....	56,59	56,75	8,07	8,03	13,20	13,02
2	$C_{14}H_{25}N_2OP$ .....	62,66	62,96	9,39	9,40	10,44	10,25
3	$C_{14}H_{25}N_2OP$ .....	62,66	62,88	9,39	8,33	10,44	10,54
4	$C_{16}H_{29}N_2OP$ .....	64,82	63,50	9,86	9,55	9,45	8,90
5	$C_{20}H_{37}N_2OP$ .....	68,14	67,55	10,58	10,77	7,95	7,64
6	$C_{18}H_{17}N_2OP$ .....	70,12	70,22	5,56	5,30	9,08	10,10
7	$C_{20}H_{21}N_2OP$ .....	71,41	70,51	6,29	6,33	8,33	8,53
8	$C_{20}H_{21}N_2OP$ .....	71,41	71,19	6,29	6,29	8,33	8,53
9	$C_{20}H_{21}N_2OP$ .....	71,41	69,98	6,29	6,40	8,33	7,56
10	$C_{18}H_{15}Cl_2N_2OP$ .....	57,31	57,13	4,01	4,24	7,43	7,59
11	$C_{18}H_{15}Cl_2N_2OP$ .....	57,31	57,21	4,01	4,28	7,43	7,50
12	$C_{18}H_{15}Cl_2N_2OP$ .....	57,31	57,08	4,01	4,08	7,43	7,50
13	$C_{24}H_{25}N_2O_5P$ .....	63,71	63,57	5,57	5,17	6,19	6,21
14	$C_{26}H_{21}N_2OP$ .....	76,45	75,88	5,18	4,83	6,86	6,82
15	$C_{16}H_{15}N_4OP$ .....	61,93	62,03	4,87	5,13	18,06	17,53
16	$C_{18}H_{29}N_2OP$ .....	67,47	66,25	9,12	8,34	8,74	8,84

Der General Motors Corp., Detroit, danken wird für die Unterstützung der Untersuchungen.